

(19)日本国特許庁 (J P)

## (12) 公表特許公報 (A)

(11)特許出願公表番号

特表平6-510268

第3部門第1区分

(43)公表日 平成6年(1994)11月17日

(51)Int.Cl.<sup>5</sup>  
C 01 B 33/16識別記号 庁内整理番号  
7202-4G

F I

審査請求 未請求 予備審査請求 有 (全 4 頁)

(21)出願番号 特願平4-510552  
 (86) (22)出願日 平成4年(1992)5月22日  
 (85)翻訳文提出日 平成5年(1993)11月24日  
 (86)国際出願番号 PCT/NO92/00096  
 (87)国際公開番号 WO92/20623  
 (87)国際公開日 平成4年(1992)11月26日  
 (31)優先権主張番号 912006  
 (32)優先日 1991年5月24日  
 (33)優先権主張国 ノールウェー (NO)  
 (81)指定国 EP(AT, BE, CH, DE, DK, ES, FR, GB, GR, IT, LU, MC, NL, SE), AU, BR, CA, FI, JP, NO, US

(71)出願人 シンベント アクチーセルスカフ  
 ノルウェー国 エヌ-7034 トロンドハイム (番地なし)  
 (72)発明者 エイナルスラッド, マリアン  
 ノルウェー国エヌ-7078 サウプスタッド, サウプスタッドリンゲン 2イー  
 (72)発明者 ハエレイド, シブ  
 ノルウェー国エヌ-7033 トロンドハイム, バルテルス ベイ 5エイ  
 (74)代理人 弁理士 浅村 皓 (外3名)

(54)【発明の名称】 シリカ エアロゲル様材料の製造方法

## (57)【要約】

テトラアルコキシシランの加水分解及び重縮合により、水性アルコールにより取り囲まれたシリカ スケルトンであるアルコゲルを形成し、然る後、水性メタノールを蒸発により除去してシリカ キセロゲルを製造する方法。形成されたアルコゲルをテトラアルコキシシランの溶液と接触させ、その接触を室温以上に維持してシリカ スケルトンを強化し、然る後、そのゲルを室温以上の温度でほぼ大気圧でゆっくり乾燥する。アルコゲルをテトラアルコキシシランの溶液と接触させる前に、それを溶液（例えば、水性メタノール）で洗浄し、シリカ スケルトンを取り巻く水性アルコールの組成を変化させるか、又はアルコゲルの表面の官能基を変化させてもよい。

## 請 求 の 範 囲

1. テトラアルコキシシランの加水分解及び重縮合により、水性アルコールにより取り囲まれたシリカ スケルトンであるアルコゲルを形成し、然る後、水性アルコールを蒸発により除去してシリカ キセロゲル（エアロゲル）を製造する方法において、形成されたアルコゲルをテトラアルコキシシランの溶液と接触させ、その接触を室温以上に維持してシリカ スケルトンを強化し、然る後、そのゲルを室温以上の温度でほぼ大気圧でゆっくり乾燥することを特徴とするシリカ キセロゲルの製造方法。

2. アルコゲルをテトラアルコキシシランの溶液、好ましくはそのアルコール溶液と接触させる、請求項1に記載の方法。

3. 更に接触させる前のアルコゲルを任意に水性アルコールで洗浄する、請求項1又は2に記載の方法。

4. テトラメトキシシランをアルコゲルの製造に用い、次にそれをアルコール、特にメタノール中に入れたテトラエトキシシランの溶液と接触させる、請求項1～3のいずれか1項に記載の方法。

5. アルコゲルとテトラアルコキシシランの溶液との接触を、20～200℃の範囲の温度で6時間～16日間維持する、請求項1～4のいずれか1項に記載の方法。

6. 後の乾燥を40～200℃の範囲の温度で行う、請求項5に記載の方法。

## 明 細 書

## シリカ エアロゲル様材料の製造方法

本発明は、シリカのエアロゲルと同様な材料の製造方法に関する。シリカ エアロゲルは、非常に低密度の多孔質材料であり、99%までの空気を含む。本発明により製造される種類のシリカ エアロゲルは、通常シリカ キセロゲルと呼ばれている。この材料は、大きな気孔率を持つため、優れた熱絶縁性を持ち、その材料の気孔孔径が可視光線の波長よりも小さいので、透明でもある。シリカ エアロゲルの典型的な性質は次の通りである：

密度：	70～250kg/m <sup>3</sup>
屈折率：	1.02～1.05
空气中熱伝導率：	20℃で0.021W/mK
真空中熱伝導率：	20℃で0.008W/mK
粒径：	4～7nm
気孔孔径：	10～20nm
透過率：	10nmの厚さで88%

シリカ エアロゲルは、アスベストの絶縁性のほぼ2倍の良好な絶縁性を有し、それは透明でもあるので、窓の絶縁に用いることができる。シリカのキセロゲル／エアロゲルは、その多孔性のために、非常に大きな液体吸引能力を持ち、複合材料の出発材料として、また触媒及び液体、例えば、電解液のためのキャリアーとしても用いることができる。

シリカ エアロゲルを製造するため、最初は珪酸ナト

7. 乾燥を、シリカ スケルトンを取り巻く液体中に存在する成分、又は、一層高い温度で前記液体から形成される成分を含む雰囲気中で、例えば、乾燥中ゲル表面の99%までを覆うことにより行う、請求項6に記載の方法。

リウム水和物を出発材料として用い、塩化水素を触媒とした珪酸塩と水との反応によりアクアゲル(aquagel)を形成させていた。しかし、この製造経路は、乾燥工程を行う前にそのアクアゲルをアルコールで洗浄しなければならないので、非常に時間のかかるものである。乾燥工程は好ましくは全ての液体を除去し、希望のシリカ網状組織だけを残すために必要である。

最近、シリカ エアロゲルを製造するための出発材料としてテトラメトキシシラン、 $\text{Si}(\text{OCH}_3)_4$ 、TMO S、も用いられるようになってきた。TMO Sは取扱易く、純粋な形に製造し易く、加水分解し易いため適切な出発材料である。しかし、それは毒性を持ち、高価である。アルコゲルの形成は、所謂ゾル・ゲル法で直接酸及び(又は)塩基を触媒としてTMO Sを加水分解することにより行われる。形成されたアルコゲルは水性メタノールによって取り囲まれたシリカ スケルトン(skeleton)である。その時に起きる問題は、エアロゲルを得るためにそのシリカ スケルトンから水性メタノールを除去することである。

希望のエアロゲルを製造するためは、上で述べたように、シリカ スケルトンを取り巻く液体を除去することが必要であり、これは、液体の前部を取り去る時、アルコゲルに作用する毛細管力を除くか、又は少なくとも減少させることにより行うことができ、或は液体を除去する時、気孔が崩壊しないように網状組織を強化してもよ

い。

毛細管力を除く場合、二つの乾燥手順が可能である：

a) 臨界超過乾燥、この場合液相中の溶媒を、その溶媒の臨界温度より高い温度のオートクレーブ中で、上昇させた圧力で気相に転化させる。この乾燥方法を修正した方法では、一層低い臨界点を有する $\text{CO}_2$ の如き他の化合物で溶媒を抽出することである。臨界超過乾燥は、もし漏洩があると、追い出される多量のメタノールが爆発を起こすことがあるため幾らか危険な方法である。

b) 凍結乾燥、この場合アルコゲルを凍結して固体にし、然る後、溶媒を減圧下で昇華させる。

可能な第三の方法は次の通りである：

c) 溶媒の空気乾燥及び直接の蒸発、この場合液相を気相に転化する。乾燥工程は、毛細管力のため通常気孔の崩壊及びゲルの亀裂形成をもたらすであろう。文献では、気孔寸法分布を狭くし、従って、アルコゲルの歪み差を減少させるためDCCA〔乾燥調節化学添加剤(Drying Control Chemical Additive)〕をゾルに添加することが報告されており、それによって亀裂がかなり減少する。しかし、得られるシリカ キセロゲルは比較的大きな密度、例えば、約 $1.4\text{g/cm}^3$ の密度を有する。厳密に言えば、a)の製造方法だけがエアロゲルを与える結果になる。他の二つの方法b)及びc)では、夫々シリカ クリオゲル及びシリカ キセロゲルとして記載されることがあるゲルが得られ、それらは大略シリカ エアロゲル

と同じ性質を有する。

臨界超過乾燥を用いた乾燥方法a)では、低密度及び比較的良好な光学的性質を有するエアロゲルを与える結果になるが、その方法は乾燥中の高圧及び高温により高価で危険な方法である。窓の絶縁として用いるためのタイルの製造では、多量のメタノールを強熱することができるようにするため、操作中にかなりの危険要因になるオートクレーブを必要とする。臨界超過乾燥中、媒体として例えば、 $\text{CO}_2$ を用いることにより、溶媒の抽出が必要になる。

乾燥方法b)は安価であるが、結晶化(即ち凍結)中の溶媒の体積膨張により、乾燥中にゲルの亀裂を起こす結果になり易い。

乾燥工程c)は、通常ゲル構造体の崩壊によりゲルの大きな収縮を伴って行われる。特に反応性ではないこれらのキセロゲルから焼結により高密度ガラスを製造する場合、有機残留物、即ち、DCCAを除去することが問題になる。

本発明の目的は、比較的低密度(即ち $0.5\text{g/cm}^3$ より低い密度)を有し、熱絶縁性材料として適切な材料であるシリカ キセロゲル(エアロゲル)を製造するための方法を与える。

本発明によれば、テトラアルコキシシランを加水分解及び重縮合して、水性アルコールにより取り囲まれたシリカ スケルトンであるアルコゲルを形成することによ

り、低密度のシリカ キセロゲルを製造するための新規で改良された方法が与えられる。その方法は、形成されるアルコゲルをテトラアルコキシシランの溶液と接触させることを特徴とする。その接触を室温以上で維持してシリカ スケルトンを安定化し、然る後、室温以上の温度でほぼ大気圧より高い圧力でゆっくり乾燥する。アルコゲルをテトラアルコキシシランの溶液と接触させる前に、アルコゲルを液体と接触させてそのゲルを洗浄し(シリカ スケルトンを取り巻く水性アルコールの組成を変化させるため)、表面上の官能基を置換するのが適切である。この液体は、例えば、水とアルコール、好ましくは約40%のメタノールとの混合物からなる。この液体は数回取り換えてもよい。洗浄のために添加する液体は、沸点までの温度、好ましくは室温を有する。

アルコゲルを製造するためテトラメトキシシランを用いるのが適切であり、然る後、形成されたゲルを、例えば、低級アルコール、特にメタノールの中に入れたテトラエトキシシランの溶液と接触させる。

アルコゲルと後で添加したテトラアルコキシシランとの間の接触は、ゲル網状組織の強化が行われるのに十分な長い時間、例えば、6時間から16日間、アルコゲルについての危険が起きない温度、好ましくは $20\sim 200^\circ\text{C}$ 、特に $40\sim 80^\circ\text{C}$ の温度に維持するのが適切である。熱成時間を長くすると、生成物の気孔を最大にし、即ち、密度を最小にする結果になる。アルコゲルを液体、例えば水

性アルコールで洗浄すると、ゲルの収縮を少なくし、気孔を大きくする結果になる。

用いられるアルコールは、通常1、2、又は3価のアルカノール、特に1~10個の炭素原子を有するもの、好ましくはメタノールである。

余りにも早い乾燥は崩壊をもたらすので、調節された条件で乾燥を行うことが本質的に重要である。調節された乾燥は、シリカ スケルトンを取り巻く液体中に存在する諸成分、又は高温でその液体から形成される成分を含む雰囲気中で乾燥を行うことにより達成することができる。乾燥は、例えば、そのような雰囲気を持つ室内で行なってもよく、或はアルコゲルが殆ど完全に覆われる。例えば、99%まで覆われた状態に保ちながら行なってもよく、それによって同じ効果が得られる。乾燥は $40\sim 200^\circ\text{C}$ の範囲の温度で行うのが適切である。乾燥温度は室温から水性アルコールの沸点まで徐々に変化させてもよい。

このようにして形成されたキセロゲルは低い密度(例えば、 $0.5\text{g/cm}^3$ 以下)を持ち、均質な構造も有する。

#### 実施例1

アルコゲルを、TMO Sの加水分解及び重縮合により製造した。加水分解は、触媒として $\text{NH}_4\text{OH}$ 、化学量論的水(TMO S:水<sup>モル比</sup>、1:4)、及び溶媒としてメタノールを用いて行なった。ゲル形成は約0℃で行われた。アルコゲルは、取り外し可能なネスコフィ

特表平G-510268 (4)

ルム(Nescofilm)底を有するバイレックス/デフロン型中に注型した。ゲル形成後、完全に覆った状態で数時間まで放置した後、アルコゲルの入った型をテトラエトキシシラン(TEOS)及びメタノールの熱成溶液中に浸漬した。約24時間後浴からその型を取り出し、その浴を覆ったまま更に24時間保持した。浸漬及び続く保存の全期間中、温度を約60℃に保持した。次に、ゲルを97%の程度まで覆い、約60℃で1気圧の圧力で乾燥した。その乾燥により $0.42 \sim 0.73 \text{ g/cm}^3$ の範囲の密度を有する一体的なゲルが得られた。熱成溶液に異なったモル比のTEOS及びメタノールを用いた。熱成液体中のTEOSの量を増大し、この液体中の時間を増大すると、密度は直線的に減少し、それに対応して無孔孔径が増大した。乾燥中のアルコゲルの収縮は、モル比及び熱成時間により、15~30%の範囲にあった。キセロゲルの比表面積は、600~650 $\text{m}^2/\text{g}$ の範囲にあった。形成されたシリカキセロゲル材料の熱伝導率は、45℃で $0.024 \pm 0.004 \text{ W/mK}$ まで低下していることが測定された。

実施例2

実施例1に記載したように、アルコゲルを製造した。覆った状態で数時間まで放置した後、アルコゲルの入った型をメタノール及び水(例えば、水30体積%)からなる液体中に浸漬した。液体混合物を24時間の間隔で3回取り換えた。液体混合物中のアルコゲルを全洗浄中室温に維持した。4日後、洗浄溶液を実施例1の場合のよう

にテトラエトキシシランの溶液で置き換えた。その後は実施例1と同じである。

水及びメタノールの溶液でアルコゲルを処理することにより、乾燥中のアルコゲルの収縮は少なくなった。乾燥中のアルコゲルの収縮は約13%であった。製造されたシリカキセロゲルの熱伝導率は $0.028 \pm 0.04 \text{ W/mK}$ まで低下していることが測定された。

アルコゲルを洗浄するために用いた液体混合物中の水の量を増大すると、表面積は減少し、孔径は直線的に増大した。

実施例3

実施例1及び2と同じ手順であるが、洗浄中に用いた液体混合物中、及びゲル網状組織を強化するために用いたテトラアルコキシシランのための溶媒としてのメタノールをエタノールによって置き換えた。

国際調査報告

International Application No. PCT/NO 92/00096

I. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER (If several classification symbols apply, indicate all)		
According to International Patent Classification (IPC) or to both National Classification and IPC: IPC: C 01 B 33/157, 33/16		
II. FIELDS SEARCHED		
Classification System	Minimum Documentation Searches?	
IPC	C 01 B	
Documentation Searches other than Minimum Documentation to the extent that such documents are included in Fields Searched		
SE, OK, FI, NO classes as above		
III. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category	Citation of Document <sup>1)</sup> with indication, where appropriate, of the relevant passages <sup>2)</sup>	Relevant to Claim No. 1?
A	SE, B, 422045 (G. VON DARDEL ET AL) 15 February 1982, see the whole document	1-7
A	US, A, 4402927 (GUY VON DARDEL ET AL) 6 September 1983, see the whole document	1-7
A	DE, A1, 3929219 (VEB LEUNA-WERKE) 29 March 1980, see the whole document	1-7
A	EP, A2, 0216278 (MERCK PATENT GESELLSCHAFT MIT BESCHRÄNKTER HAFTUNG) 1 April 1987, see the whole document	1-7
<p>* Symbolic categories of cited documents:<sup>3)</sup></p> <p>"a" Document cited in the abstract of the art which is not cited in the description of the patent or in the claims of the patent</p> <p>"b" Document cited in the description of the patent or in the claims of the patent</p> <p>"c" Document which may have priority over the patent or which may be prior art for the patent</p> <p>"d" Document which is not cited in the abstract of the art, but which is cited in the description of the patent or in the claims of the patent</p> <p>"e" Document which is not cited in the abstract of the art, but which is cited in the description of the patent or in the claims of the patent</p> <p>"f" Document which is not cited in the abstract of the art, but which is cited in the description of the patent or in the claims of the patent</p> <p>"g" Document which is not cited in the abstract of the art, but which is cited in the description of the patent or in the claims of the patent</p> <p>"h" Document which is not cited in the abstract of the art, but which is cited in the description of the patent or in the claims of the patent</p> <p>"i" Document which is not cited in the abstract of the art, but which is cited in the description of the patent or in the claims of the patent</p> <p>"j" Document which is not cited in the abstract of the art, but which is cited in the description of the patent or in the claims of the patent</p> <p>"k" Document which is not cited in the abstract of the art, but which is cited in the description of the patent or in the claims of the patent</p> <p>"l" Document which is not cited in the abstract of the art, but which is cited in the description of the patent or in the claims of the patent</p> <p>"m" Document which is not cited in the abstract of the art, but which is cited in the description of the patent or in the claims of the patent</p> <p>"n" Document which is not cited in the abstract of the art, but which is cited in the description of the patent or in the claims of the patent</p> <p>"o" Document which is not cited in the abstract of the art, but which is cited in the description of the patent or in the claims of the patent</p> <p>"p" Document which is not cited in the abstract of the art, but which is cited in the description of the patent or in the claims of the patent</p> <p>"q" Document which is not cited in the abstract of the art, but which is cited in the description of the patent or in the claims of the patent</p> <p>"r" Document which is not cited in the abstract of the art, but which is cited in the description of the patent or in the claims of the patent</p> <p>"s" Document which is not cited in the abstract of the art, but which is cited in the description of the patent or in the claims of the patent</p> <p>"t" Document which is not cited in the abstract of the art, but which is cited in the description of the patent or in the claims of the patent</p> <p>"u" Document which is not cited in the abstract of the art, but which is cited in the description of the patent or in the claims of the patent</p> <p>"v" Document which is not cited in the abstract of the art, but which is cited in the description of the patent or in the claims of the patent</p> <p>"w" Document which is not cited in the abstract of the art, but which is cited in the description of the patent or in the claims of the patent</p> <p>"x" Document which is not cited in the abstract of the art, but which is cited in the description of the patent or in the claims of the patent</p> <p>"y" Document which is not cited in the abstract of the art, but which is cited in the description of the patent or in the claims of the patent</p> <p>"z" Document which is not cited in the abstract of the art, but which is cited in the description of the patent or in the claims of the patent</p>		
IV. CERTIFICATION		
Date of the Actual Completion of the International Search	Date of Mailing of this International Search Report	
10th August 1992	1992-08-17	
International Searching Authority	Signature of Authorized Officer	
SWEDISH PATENT OFFICE	May Hallme	

国際調査報告

PCT/NO 92/00096

This annex lists the patent family members relating to the patent documents cited in the above-mentioned international search report. The members are as contained in the European Patent Office EPO file on 01/08/92. The European Patent Office is in no way liable for these particulars which are merely given for the purpose of information.

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family members	Publication date
SE-B- 422045	82-02-15	AT-T- 1894	82-12-15
		EP-A-B- 6018955	80-11-12
		SE-A- 7903766	80-10-31
		US-A- 4327065	82-04-27
US-A- 4402927	83-09-06	NONE	
DE-A1- 3929219	90-03-29	NONE	
EP-A2- 0216278	87-04-01	AU-B- 588363	89-09-14
		AU-D- 6246986	87-03-26
		CA-A- 1250399	91-02-19
		DE-A- 3534143	87-04-02
		DE-A- 3616133	87-11-19
		DE-A- 3694071	92-04-09
		JP-A- 62972514	87-04-03
		US-A- 4775520	88-10-04
		US-A- 4911993	90-03-27